Docket No.: 20241/0202847-US0

(PATENT)

# IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of: Tomoya Hidaka et al.	
Application No.: Not Yet Assigned	Confirmation No.: N/A
Filed: Concurrently Herewith	Art Unit: N/A
For: RECORDING MATERIAL USING DIPHENYLSULFONE DERIVATIVE AND NOVEL DIPHENYLSULFONE DERIVATIVE COMPOUND	Examiner: Not Yet Assigned

## **AFFIRMATION OF CLAIM FOR PRIORITY**

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

Country	Application No.	Date
Japan	2002-315812	October 30, 2002

2

Docket No.: 20241/0202847-US0

In support of this claim, attached is Form PCT/IB/304 evidencing receipt of the priority document on December 12, 2003 during prosecution of International Application No. PCT/JP03/13689.

Dated: April 27, 2005

Respectfully submitted,

Peter C. Schechter

Registration No.: 31,662

DARBY & DARBY P.C.

P.O. Box 5257

New York, New York 10150-5257

(212) 527-7700

(212) 527-7701 (Fax)

Attorneys/Agents For Applicant

# H JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/13689

27.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年10月30日

RECEIVED 1 2 DEC 2003

Application Number:

特願2002-315812

PCT WIPO

[ST. 10/C]:

[JP2002-315812]

出

日本曹達株式会社

Applicant(s):

**PRIORI** 

COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年11月28日



**Best Available Copy** 

【書類名】

特許願

【整理番号】

2002TA20

【あて先】

特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社

高機能材料研究所内

【氏名】

肥高 友也

【発明者】

【住所又は居所】

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社

高機能材料研究所内

【氏名】

藤井 博

【発明者】

【住所又は居所】

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社

高機能材料研究所内

【氏名】

佐藤 真一

【特許出願人】

【識別番号】

000004307

【氏名又は名称】

日本曹達株式会社

【代理人】

【識別番号】

100096482

【弁理士】

【氏名又は名称】

東海 裕作

【選任した代理人】

【識別番号】

100113860

【弁理士】

【氏名又は名称】

松橋 泰典

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

005256

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9906184

【プルーフの要否】 要



## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジフェニルスルホン誘導体を用いた記録材料及び新規ジフェニルスルホン誘導体化合物

## 【特許請求の範囲】

#### 【請求項1】

発色性染料を含有する記録材料において、一般式 (I)

#### 【化1】

$$H0 \longrightarrow S0_{2} \longrightarrow 0 \longrightarrow \begin{pmatrix} R^{1} & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ R^{2} & n & C \end{pmatrix}$$
 (1)

[式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立して、水素原子又は $C1\sim C6$ アルキル基を表し、nは、 $1\sim 6$ の整数を表し、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、 $C1\sim C6$ アルキル基、 $C2\sim C6$ アルケニル基又は $C1\sim C6$ アルコキシ基を表し、p及びqは、それぞれ独立して、 $0\sim 4$ の整数を表し、p及びqが、それぞれ2以上の整数のとき、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ同一であっても異なっていてもよく、Xは、 $OR^5$ 又は $NR^6R^7$ を表し、 $R^5$ は、 $C1\sim C6$ アルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいベンジル基を表し、 $R^7$ は、 $C1\sim C6$ アルキル基、置換基を有していてもよいベンジル基を表し、 $R^7$ は、 $C1\sim C6$ アルキル基、置換基を有していてもよいベンジル基を表し、 $R^7$ は、 $C1\sim C6$ アルキル基、置換基を有していてもよいベンジル基を表す。]で表されるジフェニルスルホン誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とする記録材料。

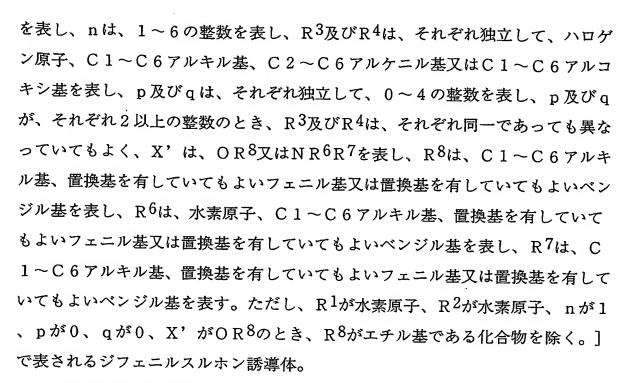
## 【請求項2】

一般式 (II)

# 【化2】

$$H0 \longrightarrow S0_{2} \longrightarrow 0 \longrightarrow \begin{pmatrix} R^{1} & 0 & R^{1} & 0 \\ C & -1 & 0 & C \\ R^{2} & -1 & C \\ R^{2} & -1$$

[式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立して、水素原子又は $C^1$ ~ $C^6$ アルキル基



## 【発明の詳細な説明】

[0001]

## 【発明の属する技術分野】

本発明はジフェニルスルホン誘導体を含有した地肌の保存性、特に地肌の耐熱性 及び耐湿熱性に優れた記録材料に関する。

[0002]

# 【従来の技術】

発色性染料と顕色剤との反応による発色を利用した記録材料は、現像定着等の 煩雑な処理を施すことなく比較的簡単な装置で短時間に記録できることから、ファクシミリ、プリンター等の出力記録のための感熱記録紙又は数枚を同時に複写 する帳票のための感圧複写紙等に広く使用されている。これらの記録材料として は、速やかに発色し、未発色部分(以下「地肌」という)の白度が保持され、又 発色した画像の堅牢性の高いものが要望されているが、感熱紙の高温乾燥による 乾燥時間短縮などの効率性の面から、また高温条件での保存や様々な使用場面か ら、特に地肌の耐熱性及び耐湿熱性に優れた記録材料が求められている。そのた めに、発色性染料、顕色剤、保存安定剤等の開発努力がなされているが、発色の 感度、地肌並びに画像の保存性等のバランスが良く、充分に満足できるものは未



だ見出されていない。

#### [0003]

従来から地肌の保存性に優れた記録材料として、4ーイソプロポキシー4′ー ヒドロキシジフェニルスルホンが知られているが、地肌の耐熱性及び耐湿熱性は 未だ満足できるものではなかった。

#### [0004]

また、本発明に類似の化合物が開示されている(例えば、特許文献1~5参照。)。

[0005]

#### 【特許文献1】

特開昭61-98350号公報(第11-12頁)

#### 【特許文献2】

特開昭61-110136号公報 (第4頁)

#### 【特許文献3】

特開平3-33844号公報(第4頁)

#### 【特許文献4】

特開平3-149545号公報(第7頁)

#### 【特許文献5】

国際公開第01/16097号パンフレット(第67-68頁)

#### [0006]

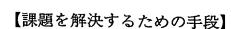
上記特許文献1~4に記載されている化合物の用途は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料であり、特許文献5に記載されている化合物は、原料化合物として用いられており、記録材料の顕色剤としての用途は知られていない。

# [0007]

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前記のような従来の記録材料が有する欠点を改善し、地肌の保存性、特に地肌の耐熱性及び耐湿熱性が優れた記録材料及び新規ジフェニルスルホン誘導体化合物を提供することにある。

#### [0008]



すなわち、本発明の第1の発明は、発色性染料を含有する記録材料において、 一般式(I)

[0009]

【化3】

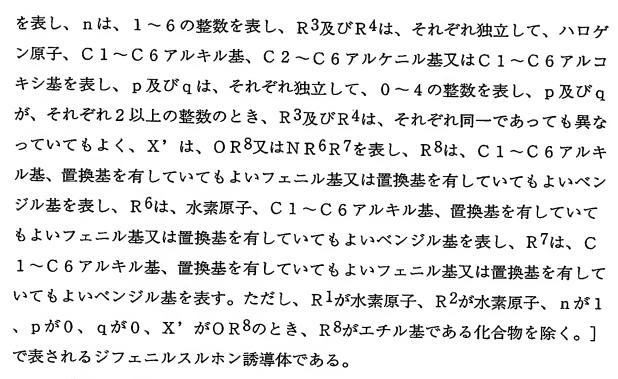
[式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立して、水素原子又は $C1\sim C6$ アルキル基を表し、nは、 $1\sim 6$ の整数を表し、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、 $C1\sim C6$ アルキル基、 $C2\sim C6$ アルケニル基又は $C1\sim C6$ アルコキシ基を表し、p及びqは、それぞれ独立して、 $0\sim 4$ の整数を表し、p及びqが、それぞれ2以上の整数のとき、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ同一であっても異なっていてもよく、Xは、 $OR^5$ 又は $NR^6R^7$ を表し、 $R^5$ は、 $C1\sim C6$ アルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいベンジル基を表し、 $R^6$ は、水素原子、 $C1\sim C6$ アルキル基、置換基を有していてもよいベンジル基を表し、 $R^7$ は、 $C1\sim C6$ アルキル基、置換基を有していてもよいベンジル基を表し、 $R^7$ は、 $C1\sim C6$ アルキル基、置換基を有していてもよいベンジル基を表し、 $R^7$ は、 $C1\sim C6$ アルキル基、置換基を有していてもよいベンジル基を表す。] で表されるジフェニルスルホン誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とする記録材料である。

[0011]

また、本発明の第2の発明は、一般式 (II)

【化4】

[式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立して、水素原子又は $C^1$ ~ $C^6$ アルキル基



#### [0013]

一般式(I)及び(II)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立して、水素原子;メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec- ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、n-ペンチル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基等のC1-C6アルキル基を表す。

## [0014]



トキシ基、secープトキシ基、tープトキシ基等の $C1\sim C6$ アルコキシ基を表す。

#### [0015]

R<sup>5</sup>及びR<sup>8</sup>は、メチル基、エチル基、nープロピル基、イソプロピル基、nープチル基、secーブチル基、tープチル基、nーペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tーペンチル基、nーヘキシル基、イソヘキシル基、1ーメチルペンチル基、2ーメチルペンチル基等のC1~C6アルキル基;置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいベンジル基を表し、R6は、水素原子;メチル基、エチル基、nープロピル基、イソプロピル基、nーブチル基、secーブチル基、tーブチル基、nーペンチル基、イソペンチル基、1ーメチルペンチル基、tーペンチル基、nーヘキシル基、イソヘキシル基、1ーメチルペンチル基、2ーメチルペンチル基等のC1~C6アルキル基;置換基を有していてもよいベンジル基を表し、R7は、メチル基、エチル基、nープロピル基、イソプロピル基、nーブチル基、secーブチル基、tーブチル基、nーペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tーペンチル基、nーペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tーペンチル基、nーペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tーペンチル基、nーヘキシル基、イソヘキシル基、1ーメチルペンチル基、2ーメチルペンチル基等のC1~C6アルキル基;置換基を有していてもよいベンジル基を表す。

#### [0016]

また、上記置換基を有していてもよいフェニル基及び置換基を有していてもよいベンジル基の置換基として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子;メチル基、エチル基、nープロピル基、イソプロピル基、nーブチル基、secーブチル基、tーブチル基、nーペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tーペンチル基、nーヘキシル基、イソヘキシル基、1ーメチルペンチル基、2ーメチルペンチル基等のC1~C6アルキル基;ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、1ープロペニル基、2ーブテニル基、3ーブテニル基、1,3ーブタンジエニル基、2ーメチルー2ープロペニル基、1ーペンテニル基、2ーペンテニル基、3ーペンテニル基、3ーペンテニル基、3ーペンテニル基、3ーペンテニル基、3ーペンテニル基、3ーペンテニル基、3ーペンテニル基、3ーペンテニル基、3ーペンテニル基;



メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、d ンプロポキシ基、d ンプロポキシ基、d と、d を d と、d を d と、d と d

#### [0017]

ただし、一般式(II)中、 $R^1$ が水素原子、 $R^2$ が水素原子、nが1、pが0、qが0、X'がO  $R^8$ のとき、 $R^8$ がエチル基である化合物を除く。

## 【発明の実施の形態】

本発明で使用する一般式(I)で表される化合物のうち、Xが $OR^5$ で表される化合物は、一般式 (III)

## 【化5】

$$H0 \longrightarrow S0_{2} \longrightarrow OH$$
 (111)

[0020]

[式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、p、qは、前記と同じ意味を表す。]で表される化合物と、一般式(IV)

[0021]

# 【化6】

$$Y - \left(-\frac{R^{1}}{C} - \frac{0}{n} - C - X\right)$$
 (IV)

## [0022]

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、X、nは、前記と同じ意味を表し、Yは、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子を表す。]で表される化合物とをジメチルスルホキシド等の有機溶媒中、炭酸カリウム等の塩基の存在下で反応させることにより得ることができる。

#### [0023]

以上のようにして合成することができる化合物を第1表及び第2表に示した。 【0024】



# 【表101】

第1表

化合物No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		(53)	(=4)	_ 5	T
1	H	Н	<u>n</u>	(R <sup>3</sup> )p	(R⁴)q	R <sup>5</sup>	融点(℃)
2				なし	なし	CH₃	159-161
3	H	H	1	なし	なし	C₂H₅	110-113
	H	Н	1	なし	なし	C₂H₄OCH₃	
4	H	Н	1	なし	なし	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
5	H	Н	1	なし	なし	i−C₃H₁	
6	Н	Н	1	なし	なし	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
7	H	Н	1	なし	なし	Ph	
8	H	Н	1	なし	なし	CH₂Ph	193-195
9	н	н	1	なし	なし	-CH2-CH3	
10	Н	н	1	なし	なし	-сн <sub>2</sub> С1	
11	CH₃		1	なし	なし	CH₃	156-158
12	"	Н	1	なし	なし	C₂H₅	
13	"	H	1	なし	なし	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	
14	"		1	なし	なし	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
15	"	H	1	なし	なし	i−C₃H <sub>7</sub>	
16	"	Н	1	なし	なし	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
17	"	Н	1	なし	なし	Ph	
18	"	Н	1	なし	なし	CH₂Ph	
19	"	н	1	なし	なし	-сн2-Сн3	
20	"	н	1	なし	なし	-сн <sub>2</sub> сі	
21	"	CH <sub>3</sub>	1	なし	なし	CH <sub>3</sub>	
22	"	CH <sub>3</sub>	1	なし	なし	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
23	"	CH <sub>3</sub>	1	なし	なし	CH₂Ph	
24	Н	Н	2	なし	なし	CH₃	
25	I	Н	2	なし	なし	C₂H₅	
26	Н	Н	2	なし	なし	C₂H₄OCH₃	
27	Н	Н	2	なし	なし	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
28	Н	Н	2	なし	なし	i−C₃H <sub>7</sub>	
29	Н	Н	2	なし	なし	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
30	Н	Н	2	なし	なし	Ph	
31	Н	Η	2	なし	なし	CH₂Ph	
32	Н	н	2	なし	なし	-CH2-CH3	
33	Н	Н	2	なし	なし	-сн <sub>2</sub> -Сі	



【表102】

# 第1表 (つづき)

化合物No.	R	R²	n	(R³)p	(R <sup>4</sup> )q	R <sup>5</sup>	融点(℃)
34	H	Ι	1	3, $5-(CH_3)_2$	2, 6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	1,22,716 ( )
35	I	H	1	3, $5-(CH_3)_2$	2, 6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH₂Ph	
36	I	Τ	1	$3, 5-(Br)_2$	2, 6-(Br) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
37	Τ	Ι	1	$3, 5-(Br)_2$	2, 6-(Br) <sub>2</sub>	CH₂Ph	
38	Ι	I	1	2-Allyl	2-Aliyi	CH <sub>3</sub>	
39	I	Н	1	2-Aliyi	2-Aliyi	CH₂Ph	

[0026]



【表201】

化合物No. 40	R¹	R²		4-3.				
1 40 1	<u></u>	K	n	(R³)p	(R⁴)q	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	融点(℃)
	Н	Н	1	なし	なし	CH <sub>3</sub>	Н	
- 41	Н	Н	1	なし	なし	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
42	Н	Н	1	なし	なし	C₂H₅	Н	
43	Н	H	1	なし	なし	C₂H₅	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	223-226
44	I	Н	1	なし	なし		n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
45	H	Н	1	なし	なし	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		
46	Н	Н	1	なし	なし			209-212
47	H	Н	1	なし	なし	Ph	H	
48	Н	Ι	1	なし	なし	Ph	Ph	
49	Н	Н	1	なし	なし	CH₂Ph	H	<del></del>
50	Н	Н	1	なし	なし	CH₂Ph	CH₂Ph	
51	СН₃	I	1	なし	なし	CH <sub>3</sub>	H	
52	"	Н	1	なし	なし	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
53	"	Н	1	なし	なし	C₂H <sub>5</sub>	H	
54	"	Н	1	なし	なし	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
55	"	Н	1	なし	なし		$n - C_3H_7$	
56	"	Н	1	なし	なし	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		!
57	"	Н	1	なし	なし		n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
58	"	Н	1	なし	なし	Ph	H	
59	_//	Н	1	なし	なし	Ph	Ph	
60	"	Н	1	なし	なし	CH₂Ph	Н	
61	"	H	1	なし	なし	CH₂Ph		
62	"	CH <sub>3</sub>	1	なし	なし	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
63	"	CH₃	1	なし	なし		$n-C_3H_7$	
64	"	CH₃	1	なし	なし		n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
65	Н	Н	2	なし	なし	CH <sub>3</sub>	H	
66	Н	Н	2	なし	なし	CH₃	CH₃	
67	Н	Н	2	なし	なし	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
68	Н	Н	2	なし	なし	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
69	Н	Н	2	なし	なし	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		
70	Н	Н	2	なし	なし	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	
71	Н	Н	2	なし	なし	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
72	Н	Н	2	なし	なし	Ph	H H	
73	Н	Н	2	なし	なし	Ph	Ph	
74	н	Н	2	なし	なし	CH₂Ph	H	
75	Н	Н	2	なし	なし	CH₂Ph	CH <sub>2</sub> Ph	

[0027]



【表202】

#### 第2表(つづき)

化合物No.	R <sup>1</sup>	R2	n	(R <sup>3</sup> )p	(R <sup>4</sup> )q	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	融点(°C)
76	Н	Ι	1	$3, 5-(CH_3)_2$	2, 6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	прили С С /
77	Ι	Ι	1	$3, 5-(CH_3)_2$	2, 6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		
78	Ι	Ι	1	3, 5-(Br) <sub>2</sub>				<u> </u>
79	Η	I	1	3, 5-(Br) <sub>2</sub>	2, 6-(Br) <sub>2</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		<del></del>
80	Η	Ι	1	2-Allyl	2-Allyl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
81	H	Н	1	2-Aliyi	2-Allyl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	

[0028]

本発明は、発色性染料を使用する記録材料ならばどの様な用途にも使用でき、 例えば、感熱記録材料又は感圧複写材料等に利用することができる。

#### [0029]

本発明を感熱記録紙に使用する場合には、既知の顕色剤の使用方法と同様に行えばよく、例えば、本発明の化合物の微粒子及び発色性染料の微粒子のそれぞれをポリビニルアルコールやセルロース等の水溶性結合剤の水溶液中に分散された 懸濁液を混合して紙等の支持体に塗布して乾燥することにより製造できる。

#### [0030]

発色性染料に対する一般式(I)で表される化合物の使用割合は、発色性染料 1 重量部に対して、一般式(I)で表される化合物が 1~10重量部、好ましくは 1.5~5 重量部である。

# [0031]

本発明の記録材料の中には、発色性染料並びに、一般式(I)で表される化合物以外に公知の顕色剤、画像安定剤、増感剤、填料、分散剤、酸化防止剤、減感剤、粘着防止剤、消泡剤、光安定剤、蛍光増白剤等を必要に応じ1種又は2種以上含有させることができる。

## [0032]

これらの薬剤は、発色層中に含有せしめてもよいが、多層構造からなる場合には、例えば、保護層等任意の層中に含有せしめてもよい。特に、発色層の上部及び/又は下部にオーバーコート層やアンダーコート層を設けた場合、これらの層には酸化防止剤、光安定剤等を含有することができる。さらに、酸化防止剤、光



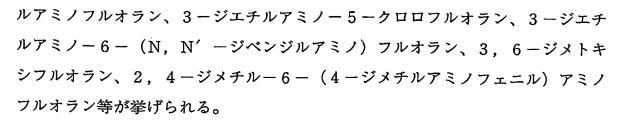
安定剤は必要に応じマイクロカプセルに内包するかたちで、これらの層に含有させることができる。

#### [0033]

本発明の記録材料に使用される発色性染料としては、フルオラン系、フタリド系、ラクタム系、トリフェニルメタン系、フェノチアジン系、スピロピラン系等のロイコ染料を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、酸性物質である顕色剤と接触することにより発色する発色性染料であれば使用できる。また、これらの発色性染料は単独で使用し、その発色する色の記録材料を製造することは勿論であるが、それらの2種以上を混合使用することができる。例えば、赤色、青色、緑色の3原色の発色性染料又は黒発色染料を混合使用して真に黒色に発色する記録材料を製造することができる。

#### [0034]

フルオラン系の発色性染料としては、例えば、3-ジエチルアミノー6-メチ ルー7ーアニリノフルオラン、3ージブチルアミノー6ーメチルー7ーアニリノ フルオラン、3-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)-6-メチル-7-ア ニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7 ーアニリノフルオラン、3- (N-エチル-N-イソペンチルアミノ) -6-メ チルー7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノー7-(o-クロロアニリ ノ) フルオラン、3 - ジブチルアミノ-7- (o - クロロアニリノ) フルオラン 、 3 - (N - エチル - p - トルイジノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン 、3-(N-シクロヘキシルーN-メチルアミノ)-6-メチルー7-アニリノ フルオラン、3-ピロリジノー6-メチルー7-アニリノフルオラン、3-ピペ リジノー6-メチルー7-アニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7- (m ートリフロロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジペンチルアミノー6-メチル -7-アニリノフルオラン、3-(N-エトキシプロピル-N-エチルアミノ) -6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-フロ ロアニリノ) フルオラン、3 ージエチルアミノベンゾ [a] フルオラン、3 ージ メチルアミノー6ーメチルー7ークロロフルオラン、3ージエチルアミノー5ー メチルー7ージベンジルアミノフルオラン、3ージエチルアミノー7ージベンジ



#### [0035]

また、近赤外吸収染料としては、3-[4-[4-(4-r-1)]) ーアニリノ] アニリノ] ーの タチルー 7-0 ロロフルオラン、3 (3-i) 3-i (2-(4-i)) 3-i (3-i) (3-i) 3-i (3-i) 3-i (3-i) 3-i (3-i) 3-i (3-i) (3-i) 3-i (3-i) 3-i (3-i) 3-i (3-i) 3-i (3-i) (3-i) 3-i (3-i) 3-i (3-i) 3-i (3-i) 3-i (3-i) (

#### [0036]

その他、3, 3-ビス(4'-ジェチルアミノフェニル)-6-ジェチルアミノフタリド等も挙げられる。

#### [0037]

#### [0038]

4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロピル、4-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、4-ヒドロキシ安息香酸ブチル、4-ヒドロキシ安息香酸イソブチル、4-ヒドロキシ安息香酸クロロベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸メチルベンジル、4-ヒドロキシ安



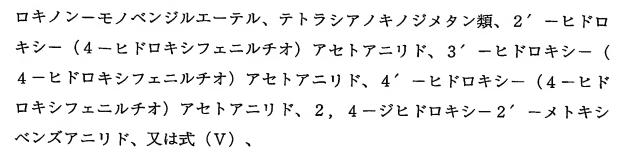
息香酸ジフェニルメチル等の4-ヒドロキシ安息香酸エステル類;安息香酸亜鉛、4-ニトロ安息香酸亜鉛等の安息香酸金属塩、4-[2-(4-メトキシフェニルオキシ)エチルオキシ]サリチル酸等のサリチル酸類;サリチル酸亜鉛、ビス [4-(オクチルオキシカルボニルアミノ)-2-ヒドロキシ安息香酸] 亜鉛等のサリチル酸金属塩;

#### [0039]

4, 4 ' -  $\ddot{y}$   $\vdash$   $\ddot{y}$   $\ddot{y}$   $\vdash$   $\ddot{y}$   $\ddot{y}$   $\vdash$   $\ddot{y}$   $\ddot{y}$   $\vdash$   $\ddot{y}$   $\ddot{y}$ 

# [0040]

4-ビドロキシフタル酸ジメチル、4-ビドロキシフタル酸ジシクロヘキシル、4-ビドロキシフタル酸ジフェニル等の4-ビドロキシフタル酸ジエステル類;2-ビドロキシ-6-カルボキシナフタレン等のヒドロキシナフトエ酸のエステル類;トリブロモメチルフェニルスルホン等のトリハロメチルスルホン類;4, 4, -ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン等のスルホニルウレア類;ビドロキシアセトフェノン、p-フェニルフェノール、4-ビドロキシフェニル酢酸ベンジル、p-ベンジルフェノール、ハイド



[0041]

#### 【化7】

#### [0042]

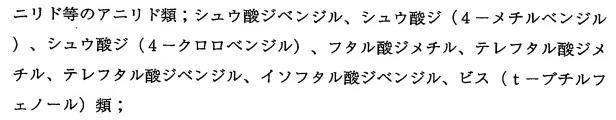
で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物若しくはそれらの混合物等を挙げることができる。

#### [0043]

画像安定剤としては、例えば、4-ベンジルオキシー4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ージフェニルスルホン、4, 4'ージグリシジルオキシジフェニルスルホン等のエポキシ基含有ジフェニルスルホン類;1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、4-[ $\alpha-$ (ヒドロキシメチル)ベンジルオキシ]ー4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、2-プロパノール誘導体、サリチル酸誘導体、オキシナフトエ酸誘導体の金属塩(特に亜鉛塩)、2, 2-メチレンビス(4, 6-tーブチルフェニル)フォスフェイトの金属塩、その他水不溶性の亜鉛化合物等を挙げることができる。

#### [0044]

増感剤としては、例えば、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、Nーメチルステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、メチロールベヘン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド類;ステアリン酸アニリド、リノール酸アニリド等の高級脂肪酸アニリド類;ベンズアミド、ベンジルアミド等のアミド類;アセト酢酸アニリド、4ーアセトトルイジド、サリチルアニリド、4ーヒドロキシベンズアニリド、チオアセトア



#### [0045]

ジフェニルスルホン及びその誘導体;4,4′ージメトキシジフェニルスルホン、4,4′ージエトキシジフェニルスルホン、4,4′ージプロポキシジフェニルスルホン、4,4′ージイソプロポキシジフェニルスルホン、4,4′ージ ブトキシジフェニルスルホン、4,4′ージイソプトキシジフェニルスルホン、4,4′ージペンチルオキシジフェニルスルホン、4,4′ージペキシルオキシジフェニルスルホン、4,4′ージペンチルオキシジフェニルスルホン、2,4′ージエトキシジフェニルスルホン、2,4′ージエトキシジフェニルスルホン、2,4′ージイソプロポキシジフェニルスルホン、2,4′ージイソプロポキシジフェニルスルホン、2,4′ージイソプロポキシジフェニルスルホン、2,4′ージブトキシジフェニルスルホン、2,4′ージイソプトキシジフェニルスルホン、2,4′ージペンチルオキシジフェニルスルホン、2,4′ージペンチルオキシジフェニルスルホン、2,4′ージペキシルオキシジフェニルスルホン、2,4′ージペンチルオキシジフェニルスルホン、2,4′ージペンチルオキシジフェニルスルホン、2,4′ージペキシルオキシジフェニルスルホン等の2,4′ージヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類:

## [0046]

1, 2-ビス(フェノキシ)エタン、1, 2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2-ナフトールベンジルエーテル、ジフェニルアミン、カルバゾール、2, 3-ジーm-トリルブタン、4-ベンジルビフェニル、4, 4 '-ジメチルビフェニル、m-ターフェニル、i-β-ナフチルフェニレンジアミン、1-ヒドロキシーナフト工酸フェニル、2-ナフチルベンジルエーテル、4-メチルフェニルービフェニルエーテル、2, 2-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)エタン、2, 3, 5, 6-テトラメチルー4 '-メチルジフェニルメタン、炭酸ジフェニル等を挙げることができる。

#### [0047]

填料としては、例えば、シリカ、クレー、カオリン、焼成カオリン、タルク、



サテンホワイト、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、プラスチックピグメント等が使用できる。特に本発明の記録材料ではアルカリ土類金属の塩が好ましい。さらに炭酸塩が好ましく、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどが好適である。填料の使用割合は、発色染料1重量部に対して0.1~15重量部、好ましくは1~10重量部である。また、上記その他の填料を混合して使用することも可能である。

#### [0048]

分散剤としては、例えば、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等のスルホコハク酸エステル類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩、脂肪酸塩等を挙げることができる。

#### [0049]

酸化防止剤としては、例えば、2, 2′ -メチレンビス(4 - 4 -

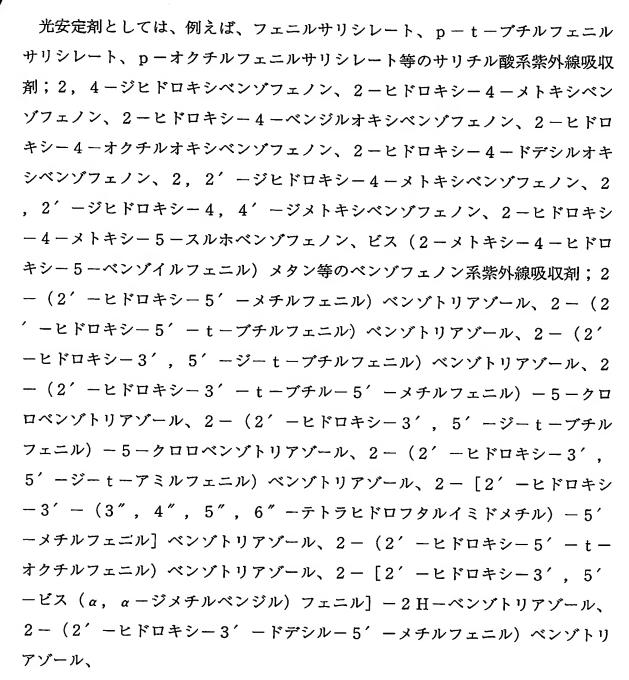
#### [0050]

減感剤としては、例えば、脂肪族高級アルコール、ポリエチレングリコール、 グアニジン誘導体等を挙げることができる。

#### [0051]

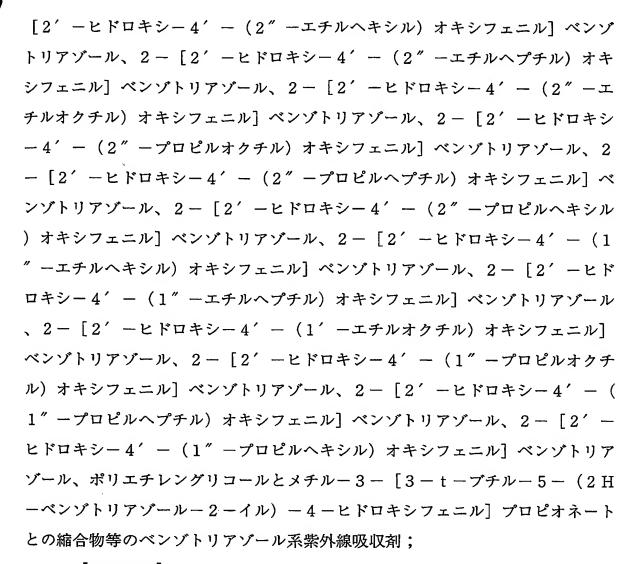
粘着防止剤としては、例えば、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、カルナウバワックス、パラフィンワックス、エステルワックス等を挙げることができる。

#### [0052]



[0053]

2-(2'-ヒドロキシ-3'-ウンデシル-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-トリデシル-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-テトラデシル-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ペンタデシル-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ペンタデシル-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ペングトリアゾール) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ペングトリアゾール) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ペングトリアゾール) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ペングトリアゾール)



#### [0054]

#### [0055]

蛍光染料としては、例えば、4,4′ービス [2ーアニリノー4ー(2ーヒド

ロキシエチル) アミノー1,3,5-トリアジニルー6-アミノ] スチルベンー 2, 2′ージスルホン酸=二ナトリウム塩、4, 4′ービス [2-アニリノー4 ービス (ヒドロキシエチル) アミノー1, 3, 5ートリアジニルー6ーアミノ] スチルベンー2, 2′ージスルホン酸=二ナトリウム塩、4, 4′ービス [2-メトキシー4ー(2ーヒドロキシエチル)アミノー1,3,5ートリアジニルー 6-アミノ] スチルベンー2, 2′-ジスルホン酸=二ナトリウム塩、4, 4′ ービス [2-メトキシー4-(2-ヒドロキシプロピル) アミノー1, 3, 5-トリアジニルー6-アミノ] スチルベン-2, 2′-ジスルホン酸=二ナトリウ ム塩、4,4′-ビス[2-メトキシ-4-(2-ヒドロキシプロピル)アミノ -1, 3, 5-トリアジニルー6-アミノ] スチルベンー2,  $2^{\prime}$  -ジスルホン 酸=二ナトリウム塩、4,4′ービス[2-m-スルホアニリノー4-ビス(ヒ ドロキシエチル) アミノー1, 3, 5ートリアジニルー6ーアミノ] スチルベン -2, 2´ージスルホン酸=二ナトリウム塩、4-[2-p-スルホアニリノー 4ービス(ヒドロキシエチル)アミノー1,3,5ートリアジニルー6ーアミノ ]-4'-[2-m-スルホアニリノー4-ビス (ヒドロキシエチル) アミノー1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2, 2'ージスルホン酸 =四ナトリウム塩、4,4′ービス[2-p-スルホアニリノー4ービス(ヒド ロキシエチル)アミノー1,3,5ートリアジニルー6-アミノ] スチルベンー・ 2. 2′ージスルホン酸=四ナトリウム塩、

## [0056]



#### [0057]

本発明の化合物を感圧複写紙に使用するには既知の顕色剤あるいは増感剤を使用する場合と同様にして製造できる。例えば、公知の方法によりマイクロカプセル化した発色性染料を適当な分散剤によって分散し、紙に塗布して発色剤シートを作成する。また、顕色剤の分散液を紙に塗布して顕色剤シートを作製する。その際、本発明の化合物を画像保存安定剤として使用する場合には発色剤シートあるいは顕色剤シートのいずれの分散液中に分散して使用してもよい。このようにして作成された両シートを組合せて感圧複写紙が作成される。感圧複写紙としては、発色性染料の有機溶媒溶液を内包するマイクロカプセルを下面に塗布担持している上用紙と顕色剤(酸性物質)を上面に塗布担持している下用紙とからなるユニットでも、あるいはマイクロカプセルと顕色剤とが同一の紙面に塗布されているいわゆるセルフコンテントペーパーであってもよい。

#### [0058]

その際使用する顕色剤又は本発明化合物と混合して使用する顕色剤としては、従来既知のものが用いられ、例えば酸性白土、活性白土、アパタルジャイト、ベントナイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸亜鉛、珪酸錫、焼成カオリン、タルク等の無機酸性物質;蓚酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、コハク酸、ステアリン酸等の脂肪族カルボン酸;安息香酸、p-tーブチル安息香酸、フタル酸、没食子酸、サリチル酸、3ーイソプロピルサリチル酸、3ーフェニルサリチル酸、3ーシクロヘキシルサリチル酸、3,5ージーtーブチルサリチル酸、3ーメチルー5ーベンジルサリチル酸、3ーフェニルー5ー(2,2ージメチルベンジル)サリチル酸、3,5ージー(2ーメチルベンジル)サリチル酸、2ーヒドロキシー1ーベンジルー3ーナフトエ酸等の芳香族カルボン酸及びこれら芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、チタン等の金属塩;pーフェニルフェノールーホルマリン樹脂、pーブチルフ



ェノールーアセチレン樹脂等のフェノール樹脂系顕色剤及びこれらフェノール樹脂系顕色剤と上記芳香族カルボン酸の金属塩との混合物等を挙げることができる。

#### [0059]

本発明で使用する支持体は従来公知の紙、合成紙、フィルム、プラスチックフィルム、発砲プラスチックフィルム、不織布、古紙パルプ等の再生紙等を使用することができる。またこれらを組み合わせたものを支持体として使用することもできる。

[0060]

#### 【実施例】

以下、本発明の記録材料について実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明は必ずしもこれだけに限定されるものではない。なお、以下に示す部は重量基準である。

[0061]

#### 合成例1

4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ酢酸メチルの合成

攪拌機、温度計を備えた300m1m4口フラスコに4、4' ージヒドロキシジフェニルスルホン50g (0. 2mo1)、炭酸カリウム27.6g (0. 2mo1)、ジメチルスルホキシド100m1を常温で添加し、50  $^{\circ}$  に加温した。

その後、クロロ酢酸メチル 21.7g(0.2mmol) を添加し、50~60  $\mathbb{C}$ で5時間反応を行った。反応終了後、水 200ml を加え、MIBKで抽出した。MIBK層は1%炭酸ナトリウム水溶液で数回洗浄して、未反応の4、4' ージヒドロキシジフェニルスルホンを除いた後、MIBKを減圧留去し析出した結晶を濾別し、アセトン・クロロホルムから再結晶して4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ酢酸メチル 35.0g を得た。収率は54%、融点は159-161  $\mathbb{C}$ であった。

[0062]

実施例1 (感熱記録紙の作成)



#### 染料分散液 (A液)

3-ジーn-ブチルアミノー6-メチルー7-アニリノフルオラン 16部

ポリビニルアルコール10%水溶液

8 4 部

#### 顕色剤分散液 (B液)

4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ酢酸メチル

16部

ポリビニルアルコール10%水溶液

8 4 部

#### 填料分散液 (C液)

炭酸カルシウム

27.8部

ポリビニルアルコール10%水溶液

26.2部

水

71部

塗布液は、 $A \sim C$ 液の各組成の混合物をそれぞれサンドグラインダーで充分に摩砕して、 $A \sim C$ 液の各成分の分散液を調整し、A液 1 重量部、B液 2 重量部、C液 4 重量部を混合して調整した。この塗布液をワイヤーロッド(N o . 1 2)を使用して白色紙に塗布・乾燥した後、カレンダー掛け処理をして、感熱記録紙を作製した(塗布量は乾燥重量で約5.5  $g/m^2$ )。

#### [0063]

#### 比較例1

実施例1で顕色剤分散液(B液)中、4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ酢酸メチルを4-ヒドロキシー4′-イソプロポキシジフェニルスルホンに代えた以外は、実施例1と同様にして感熱記録紙を作成した。

#### [0064]

## 試験例1 (地肌耐熱性試験)

実施例1及び比較例1で作成した感熱記録紙の一部を切り取り、各試験紙を恒温槽(タイプDK-400、YAMATO製)中、90 $\mathbb{C}$ 、100 $\mathbb{C}$ 、110 $\mathbb{C}$ 及び120 $\mathbb{C}$ で24時間保持した。

恒温槽で24時間保持した後の地肌濃度(マクベス値)を測定した。測定結果を第3表に示す。第3表から明らかなように、実施例1の感熱記録紙は比較例1の感熱記録紙に比較して110℃及び120℃の高温条件においても非常に優れ





た地肌耐熱性を示すことがわかった。

[0065]

#### 【表301】

第3表(地肌耐熱性試験測定結果)

	地肌オリジナル濃	地肌面	対熱性試験後	(マクベフ	(値)
	度(マクベス値)	90℃	100℃	1 1 0 ℃	120℃
実施例1	0.06	0.06	0.07	0.09	0.16
比較例1	0.08	0.14	0.28	1. 11	1. 24

[0066]

## 試験例2 (地肌耐湿熱性試験)

実施例1及び比較例1で作成した感熱記録紙の一部を切り取り、各試験紙を恒温恒湿槽(GL-42型、二葉科学(株)製)中、50℃、湿度80%で2時間及び24時間の条件で保持した。

恒温恒湿槽で2時間及び24時間の条件で保持した後の地肌濃度(マクベス値)を測定した。測定結果を第4表に示す。第4表から明らかなように、実施例1の感熱記録紙は、比較例1の感熱記録紙に比べて優れた地肌耐湿熱性を示すことがわかった。

[0067]

#### 【表401】

第4表(地肌耐湿熱性試験測定結果)

	地肌オリジナル濃	地肌耐湿熱性試験	後(マクベス値)
	度(マクベス値)	2時間後	24時間後
実施例1	0.06	0.06	0.05
比較例1	0.08	0.09	0.08

[0068]

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、地肌の保存性、特に地肌の耐熱性及び 耐湿熱性に優れた記録材料及び新規ジフェニルスルホン誘導体化合物が提供され る。



【書類名】

要約書

【要約】

#### 【課題】

地肌の保存性、特に地肌の耐熱性及び耐湿熱性が優れた記録材料を提供すること。

#### 【解決手段】

発色性染料を含有する記録材料において、一般式(I)

## 【化1】

[式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素原子又はC1~C6アルキル基を表し、nは、1~6の整数を表し、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、C1~C6アルキル基、C2~C6アルケニル基又はC1~C6アルコキシ基を表し、p及びqは、それぞれ独立して、0~4の整数を表し、p及びqが、それぞれ2以上の整数のとき、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ同一であっても異なっていてもよく、Xは、OR<sup>5</sup>又はNR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>を表し、R<sup>5</sup>は、C1~C6アルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいベンジル基を表し、R<sup>6</sup>は、水素原子、C1~C6アルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいベンジル基を表し、R<sup>7</sup>は、C1~C6アルキル基、置換基を有していてもよいベンジル基を表し、R<sup>7</sup>は、C1~C6アルキル基、置換基を有していてもよいベンジル基を表し、R<sup>7</sup>は、C1~C6アルキル基、置換基を有していてもよいベンジル基を表す。]で表されるジフェニルスルホン誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とする記録材料により解決できる。



## 認定 · 付加情報

特許出願の番号 特願2002-315812

受付番号 50201640648

**書類名** 特許願

担当官 第一担当上席 0090

作成日 平成14年10月31日

<認定情報・付加情報>

**【提出日】** 平成14年10月30日

## 特願2002-315812

## 出願人履歴情報

識別番号

[000004307]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月22日

新規登録

住 所 氏 名

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

日本曹達株式会社